

SEPARATOR FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

Patent number: JP2002151037
Publication date: 2002-05-24
Inventor: NISHIKAWA SATOSHI; OMICHI TAKAHIRO; MINEMATSU HIROMASA
Applicant: TEIJIN LTD
Classification:
- **International:** H01M2/16; H01M4/02; H01M4/58; H01M10/40
- **European:**
Application number: JP20000338750 20001107
Priority number(s): JP20000338750 20001107

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002151037

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an extremely safe lithium ion secondary battery without having a rupture/inflammation of the battery in overcharge. **SOLUTION:** In an electrochemical cell in which a film having a thickness of $40\ \mu\text{m}$ or less and $1.5 \times 10^2\ \text{N/m}$ or more of load-bearing point strength in a tensile test is used, a MacMillan number is 10 or less when an electrolytic solution is impregnated into the film, and in which the film is pinched between a metallic foil electrode (electrode A) electrochemically stable in an oxidation-reduction potential of lithium and an electrode (electrode B) capable of electrochemically discharging lithium, when a current is made to flow so as to make a metallic lithium deposited on the electrode A, this is a separator for a lithium ion secondary battery in which a rapid reduction of an absolute value of voltage of the electrochemical cell is observed within 2 mAh/cm² of supply-current amount of electricity.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-151037

(P 2 0 0 2 - 1 5 1 0 3 7 A)

(43)公開日 平成14年5月24日(2002.5.24)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト (参考)
H01M 2/16		H01M 2/16	P 5H021
4/02		4/02	C 5H029
			D 5H050
4/58		4/58	
10/40		10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全8頁)			

(21)出願番号 特願2000-338750(P 2000-338750)

(22)出願日 平成12年11月7日(2000.11.7)

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 西川 聡

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式
会社岩国研究センター内

(72)発明者 大道 高弘

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式
会社岩国研究センター内

(74)代理人 100077263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用セパレータ及びリチウムイオン二次電池

(57)【要約】

【課題】 過充電における電池の破裂・発火のない極めて安全なリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 膜厚が40 μ m以下で引張試験における耐力点強度が1.5 $\times 10^2$ N/m以上のフィルムを含み、該フィルムに電解液を含浸した際のマクミラン数が10以下で、かつ、該フィルムをリチウムの酸化還元電位において電気化学的に安定な金属箔電極(電極A)と電気化学的にリチウムを放出可能な電極(電極B)の間に挟んだ電気化学セルにおいて、電極Aに金属リチウムを析出させるように電流を流したとき、該電気化学セルの電圧の絶対値の急激な低下が通電電気量2mA h/cm²以内に観察されるリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極がリチウムをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料から主としてなり、正極がリチウム含有遷移金属酸化物から主としてなるリチウムイオン二次電池に用いるセパレータであって、該セパレータは膜厚が $40\mu\text{m}$ 以下で引張試験における耐力点強度が $1.5 \times 10^2 \text{ N/m}$ 以上のフィルムを含み、該フィルムに電解液を含浸した際のマクミラン数が10以下で、かつ、該フィルムをリチウムの酸化還元電位において電気化学的に安定な金属箔電極（電極A）と電気化学的にリチウムを放出可能な電極（電極B）の間に挟んだ電気化学セルにおいて、電極Aに金属リチウムを析出させるように電流を流したとき、該電気化学セルの電圧の絶対値の急激な低下が通電電気量 2mAh/cm^2 以内に観察されるリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項2】 該フィルムを正負極間に挟み、折り曲げ部分の該フィルムのRが $0.3 \sim 1\text{mm}$ となるように 180° 度折り曲げた場合に、その折り曲げ部分の抵抗が $1 \times 10^9 \Omega$ 以上である請求項1記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項3】 該フィルムが、有機高分子からなる平均繊維径 $5\mu\text{m}$ 以下の繊維により形成され、目付量 25g/m^2 以下、最大孔径 $20\mu\text{m}$ 以下の不織布である請求項1または2記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項4】 負極がリチウムをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料から主としてなり、正極がリチウム含有遷移金属酸化物から主としてなるリチウムイオン二次電池であって、請求項1～3のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用セパレータを用いるリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウムイオン二次電池用セパレータ及びリチウムイオン二次電池に関するものである。特に、リチウムイオン二次電池を過充電から保護するためのリチウムイオン二次電池用セパレータ及びリチウムイオン二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 正極にコバルト酸リチウムに代表されるリチウム含有遷移金属酸化物、負極にリチウムをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料を用いた 4V 級リチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度を有するという特徴から携帯電話に代表される携帯電子機器の電源として非常に重要なものであり、これら携帯電子機器の急速な普及に伴いその需要は高まる一方である。

【0003】 リチウムイオン二次電池を有効に活用する上で大きな問題となっているのは安全性、特に過充電時の安全性の確保である。リチウムイオン二次電池が過充

電されると、正極から過剰にリチウムが引き抜かれ負極表面に金属リチウムが析出する。このとき正極の結晶崩壊や電解液の分解が起こる。これに伴い異常な電池温度の上昇及び電池内部におけるガス発生が誘発され、電池は破裂・発火を引き起こし極めて危険である。

【0004】 現在のリチウムイオン二次電池では、過充電を起こさないようにするために、定電流・定電圧充電を採用し保護回路を装着することで電圧を制御している。これらの制御は電子回路によりなされているため壊れることも想定される。そこで、このような場合を想定して安全弁、PTC素子、熱ヒューズ機能をもつポリオレフィン微多孔膜セパレータを装着し二重、三重の保護をしている。それでも、場合によっては過充電を引き起こし発火等の危険に曝されるので、これらの保護回路などは、過充電を本質的に解決するものではないという問題がある。また、これらの保護装置はリチウムイオン二次電池単セルコストの3分の1を占めており、リチウムイオン二次電池がコスト高になっている要因となっている。

【0005】 このような問題に対するアプローチとして、電解液にレドックスシャトルと呼ばれる酸化還元試薬を添加するという技術が特開平6-338347号公報、特開平7-302614号公報に提案されている。これは電解液に $4.0 \sim 4.5\text{V}$ の酸化還元電位（リチウムの酸化還元電位基準）を有する試薬を添加し、この試薬の正負極間の酸化還元反応により過充電電流を消費することで、電池が過充電に至るのを防ぐという技術である。

【0006】 しかし、酸化還元試薬の電極反応速度及び電解液中の拡散を踏まえ、 1C といった実用的な充電速度においてこのような機能を十分引き出すための添加量を考えたとき、溶解性や電池の特性劣化の観点からこの方法による過充電保護は困難であり実用化には至っていない。また、これらの酸化還元試薬は必ずしも低コストな試薬ではなくコスト的に見てもメリットはない。

【0007】 また、過充電時に負極表面で成長するリチウムデンドライトを抑制することでポリマーリチウムイオン二次電池の過充電時の安全性を向上させる技術が特開2000-67917号公報に記載されている。それによると、この技術においてはゲル電解質層を厚くするほど過充電特性が向上している。しかし、この技術も過充電を完全に防止しているわけではなく、そのため本質的に安全とは言えない。

【0008】 一方、薄膜不織布をリチウムイオン二次電池用セパレータとして用いる技術は、例えば特開2000-123815号公報に提案されている。しかしながら、これらの不織布を用いたセパレータの過充電防止機能については何の記載もなされていない。

【0009】 すなわち本発明は、上記のような現状を踏まえ、過充電という行為をおこなっても過充電そのもの

が起こらないリチウムイオン二次電池用セパレータ及びそれを用いたリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【0010】リチウムイオン二次電池は、正極活物質であるリチウム含有遷移金属酸化物に含まれているリチウムすべてを通常の充放電に用いているわけではない。例えば、現在主に用いられている正極活物質であるコバルト酸リチウムにおいては、含有されているリチウムの約半が通常の充放電に用いられている。

【0011】前述のように、リチウムイオン二次電池が過充電され正極からすべてのリチウムが引き抜かれると、結果として電池は破裂・発火に至る。逆に、正極からすべてのリチウムが引き抜かれる前は発火等の危険に曝される可能性は少ない。例えば、正極活物質にコバルト酸リチウムを用いたリチウムイオン二次電池においては通常採用されている1C充電で過充電を行うと、充電率200%を超えたあたりで電池は破裂・発火する。

【0012】このようなことから、本発明者らは、過充電時に負極表面に析出する金属リチウムを用いて、正極活物質からすべてのリチウムが引き抜かれる前に、正負極間に電子伝導パスのような充電電流を消費する経路を形成させられれば、電池の充電は進行せず正極からのリチウムの引き抜きも見掛け上停止し平衡状態になり、充電行為を続けても充電率200%以上の充電は起こらないので、破裂・発火という危険な状態に至らない本質的に過充電に対して安全なリチウムイオン二次電池の提供が可能となると考えた。

【0013】このような過充電保護機能を引き出すためには、セパレータによって強く負極表面を抑えることは好ましいことではなく、正負極間は電解液のみという状態に近い方が好ましい。しかし、正負極間の短絡を防止するためにはセパレータは必要である。

【0014】そこで、本発明者らは、不織布に注目し、鋭意検討をおこない、上記のような過充電保護機能を実現し、十分な耐短絡性・機械物性も有する不織布として、膜厚が $40\mu\text{m}$ 以下、引張試験における耐力点強度が $1.5 \times 10^5 \text{ N/m}$ 以上のフィルムであり、電解液を含浸した際、マクミラン数が10以下で、かつ、このフィルムをリチウムの酸化還元電位において電気化学的に安定な金属箔電極（電極A）と電気化学的にリチウムを放出可能な電極（電極B）の間に挟んだ電気化学セルにおいて、電極Aに金属リチウムを析出させるように電流を流したとき、該セル電圧の絶対値の急激な低下が通電電気量 2mAh/cm^2 以内に観察されるリチウムイオン二次電池のセパレータに用いることで過充電に対して極めて安全なリチウムイオン二次電池の提供が可能になることを知見して、本発明を完成するに至った。

【0015】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明には、下記の各発明が包含される。

1. 負極がリチウムをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料から主としてなり、正極がリチウム含有遷移金属酸化物から主としてなるリチウムイオン二次電池に用いるセパレータであって、該セパレータは膜厚が $40\mu\text{m}$ 以下で引張試験における耐力点強度が $1.5 \times 10^5 \text{ N/m}$ 以上のフィルムを含み、該フィルムに電解液を含浸した際のマクミラン数が10以下で、かつ、該フィルムをリチウムの酸化還元電位において電気化学的に安定な金属箔電極（電極A）と電気化学的にリチウムを放出可能な電極（電極B）の間に挟んだ電気化学セルにおいて、電極Aに金属リチウムを析出させるように電流を流したとき、該電気化学セルの電圧の絶対値の急激な低下が通電電気量 2mAh/cm^2 以内に観察されるリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【0016】2. 該フィルムを正負極間に挟み、折り曲げ部分の該フィルムのRが $0.3 \sim 1\text{mm}$ となるように 180 度折り曲げた場合に、その折り曲げ部分の抵抗が $1 \times 10^8 \Omega$ 以上である上記1記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【0017】3. 該フィルムが、有機高分子からなる平均繊維径 $5\mu\text{m}$ 以下の繊維により形成され、目付量 25g/m^2 以下、最大孔径 $20\mu\text{m}$ 以下の不織布である上記1または2記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【0018】4. 負極がリチウムをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料から主としてなり、正極がリチウム含有遷移金属酸化物から主としてなるリチウムイオン二次電池であって、上記1～3のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用セパレータを用いるリチウムイオン二次電池。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明のリチウムイオン二次電池用セパレータ及びリチウムイオン二次電池について詳細に説明する。

【0020】<リチウムイオン二次電池用セパレータ>本発明のリチウムイオン二次電池用セパレータは、負極がリチウムをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料から主としてなり、正極がリチウム含有遷移金属酸化物から主としてなるリチウムイオン二次電池用であって、膜厚が $40\mu\text{m}$ 以下、引張試験における耐力点強度が $1.5 \times 10^5 \text{ N/m}$ 以上のフィルムを含み、このフィルムを電解液を含浸した際のマクミラン数が10以下で、かつ、このフィルムをリチウムの酸化還元電位において電気化学的に安定な金属箔電極（電極A）と電気化学的にリチウムを放出可能な電極（電極B）の間に挟んだ電気化学セルにおいて、電極Aに金属リチウムを析出させるように電流を流したとき、この電気化学セルの電圧の絶対値の急激な低下が通電電気量 2mAh/cm^2 以内に観察されることを特徴とする。

【0021】膜厚は電池の内部抵抗及びエネルギー密度

に関係してくる。膜厚が $40\mu\text{m}$ を超えると内部抵抗が大きくなり、エネルギー密度も低下するので好ましくない。このような観点から、膜厚は $40\mu\text{m}$ 以下が好適であるが、 $30\mu\text{m}$ 以下がさらに好適であり、 $25\mu\text{m}$ 以下がさらに好適である。

【0022】耐力点は弾性限界における強度のことであり、この物性はこのフィルムをどの程度の力で引っ張れるかということを示すものである。すなわちこの値が高いほどハンドリングが容易で生産性が高いことになる。電池の生産性を考えると、引張試験における耐力点強度が $1.5 \times 10^3 \text{ N/m}$ 以上が好適であり、さらに好適には $3.0 \times 10^3 \text{ N/m}$ 以上である。

【0023】マクミラン数は電池の特性に反映される。マクミラン数とは、フィルムに電解液を含浸させたときの抵抗を電解液のみのときの抵抗で除した値である。リチウムイオン二次電池の実用性を考えたとき、10以下が好適であり、5以下がさらに好適である。

【0024】このフィルムをリチウムの酸化還元電位において電気化学的に安定な金属箔電極（電極A）と電気化学的にリチウムを放出可能な電極（電極B）の間に挟んだ電気化学セルにおいて、電極Aに金属リチウムを析出させるように電流を流したとき、該セル電圧の絶対値の急激な低下が通電電流量 2mAh/cm^2 以内に観察されるという特徴は、過充電保護機能に関するものである。該セル電圧の絶対値の急激な低下は電極Aに析出した金属リチウムが電極B界面近傍に到達し、挿入することによって起こるので、この急激な低下が起こるまでの電流量は本過充電保護機能が発現するのに必要な析出金属リチウムの量ということになり、この値が低いほど本過充電保護機能は発現しやすい。

【0025】現状のリチウムイオン二次電池においては、コバルト酸リチウムを正極活物質に用いており、単位面積当たりの容量が $2\sim 3\text{mAh/cm}^2$ 程度であるので、 2mA/cm^2 以下で過充電保護機能を発現させれば十分に過充電時の安全性を確保できる。より安全性を考えると、 1mA/cm^2 以下がより好適であり、 0.5mA/cm^2 以下がさらに好適である。

【0026】以下、本測定法について説明する。電極Aはリチウムの酸化還元電位で電気化学的に安定な金属なら用いることが可能であり、銅箔・リチウム箔・ニッケル箔・SUS箔等が挙げられる。電極Bは電気化学的にリチウムを放出可能な電極であればよく、リチウム含有遷移金属酸化物を活物質にしたリチウムイオン二次電池に用いる正極が好ましい。

【0027】セパレータを電極AとBの間に挟み接合させ、電解液を注入することで電気化学的セルを作製する。ここでセパレータに電解液を含浸させてからセルを組み立てても問題はない。電解液は通常のリチウムイオン二次電池に用いるリチウム塩を電解質にした有機電解液であれば測定に用いることができる。

【0028】セルを組み立てたら、電極Aに金属リチウムを析出させるように電流を流す。通電電流密度はあまり低すぎると急激な電圧の低下が観察し難くなり好ましくない。概ね $0.5\sim 5\text{mA/cm}^2$ 程度が好ましく、 $2\sim 3\text{mA/cm}^2$ がさらに好適である。

【0029】急激なセル電圧の絶対値の低下とは、瞬時に起こる 5mV 以上の低下を指し、瞬時とは5秒以内の時間を指す。電極やセルの作り方によっては通電直後に急激な電圧の低下が観察されることがあるが、これは電極Aで析出した金属リチウムが電極B界面近傍に到達し挿入したためではないので、本測定における急激な電圧の低下とは異なるものとする。

【0030】該フィルムは、正負極間に挟み、その折り曲げ部分のRが $0.3\sim 1\text{mm}$ となるように 180 度折り曲げた場合に、その折り曲げ部分の抵抗が $1 \times 10^9 \Omega$ 以上であるのが好ましい。これは例えば該フィルムを厚み $75\sim 150\mu\text{m}$ の範囲の正極と負極の間に挟み、これを図1のような凹凸の形状である治具（1）、

（2）の凹凸面の間に挟み、 1kg の荷重を治具（1）

または（2）の平らな面からかけたとき、治具（1）、

（2）間の抵抗が $1 \times 10^9 \Omega$ 以上になるという耐短絡性に関するものである。本測定法は、電池の生産において最も短絡しやすい折れ曲げ部分をモデル化したものである。本測定法で $1 \times 10^9 \Omega$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^{10} \Omega$ 以上の値が得られれば、角型電池等の折り曲げ工程があっても短絡しないで電池の作製が可能である。

【0031】以下、本測定法について説明する。治具

（1）、（2）の材質は特に限定しないが、SUSのような硬い金属で作製することが好ましい。この測定に用いる正極及び負極は、通常のリチウムイオン二次電池に用いられているものであれば特に限定しない。本測定の用いる電極で最も重要なことは活物質層の強度であり、治具（1）と（2）の間に挟んだとき電極活物質層に亀裂等が生じ、活物質層が集電体から脱離するようなものであってはならないことである。

【0032】また、本測定に用いる正極及び負極の厚みは治具の構造を考えると $75\sim 150\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。ここで電極の厚みは活物質層と集電体を合わせた厚みである。正極と負極の間にセパレータを挟み、これを治具（1）、（2）の凹凸面間に挟んで治具（1）または（2）の平らな面に 1kg の荷重をかけることで測定セルは作製される。このとき電解液は注入せず、セパレータ及び電極は乾いた状態で測定を行う。電極は直径 15mm の円で本測定は行う。治具同士が接触すると測定にならないので、セパレータは治具からはみ出る程度の面積で行うことが好ましい。

【0033】該セルの抵抗は、該セルに 1V の電圧を印加したとき1分後に流れる電流を測定し、オームの法則から計算して求める。上記の特徴をすべて満たすような

セパレータは、有機高分子からなる平均繊維径 $5\mu\text{m}$ 以下の繊維により形成され、目付量 $25\text{g}/\text{m}^2$ 以下、最大孔径 $20\mu\text{m}$ 以下の不織布によって実現することもできる。

【0034】短絡を防止する目的から、最大孔径は好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下が好適である。このような最大孔径 $20\mu\text{m}$ 以下の膜厚 $40\mu\text{m}$ 以下の不織布を得るためには、この不織布を形成する繊維の平均繊維径は $5\mu\text{m}$ 以下が好適であり、 $2\mu\text{m}$ 以下がさらに好適である。また、目付量は $25\text{g}/\text{m}^2$ 以下が好適である。上記の最大孔径及び平均繊維径は電子顕微鏡により測定可能である。

【0035】このような不織布を形成する繊維は成形性の観点から有機高分子からなることが好ましい。ただし、本発明の過充電保護機能はセパレータの形状により発現するものなので、これを構成する材質は特に限定しない。例えば、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド等の誘導体またはこれらを混合したものが好適に用いられる。

【0036】不織布の製造法としては、例えばカードとニードル加工を組み合わせたニードルパンチ法や接着剤で繊維を結合するケミカルボンド法、熱可塑性樹脂を用いるサーマルボンド法、エアーを用いるエアーレイ法、高圧ジェット水流で繊維を絡ませるスパンレース法、繊維を吹き出しながら直接不織布を作製するメルトブロー法、湿式抄造法等種々の方法が知られている。本発明のような不織布を得るためには、メルトブロー法が好適である。

<リチウムイオン二次電池>本発明のリチウムイオン二次電池は上記で説明してきたような本発明のリチウムイオン二次電池用セパレータを用いることが特徴であり、電解液及び電極は従来のリチウムイオン二次電池で用いてきたものを使用できる。

【0037】本発明のリチウム二次電池に用いる電極は、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブする活物質、この活物質を結着させ電解液に膨潤するバインダーポリマー、電子電導性向上のための導電助剤、集電体で構成される。該電極はゲル化し電解液を保持できる構造になっていても構わない。

【0038】正極活物質としては、種々のリチウム含有遷移金属酸化物を挙げることができるが、特にこれに限定されるものではなく、いわゆる 4V 級リチウム二次電池に用いる活物質であれば構わない。リチウム含有遷移金属酸化物の例として LiCoO_2 などのリチウム含有コバルト酸化物、 LiNiO_2 などのリチウム含有ニッケル酸化物、 LiMn_2O_4 などのリチウム含有マンガン酸化物などを挙げることができる。

【0039】負極活物質にはリチウムイオンを吸蔵放出する炭素材料が用いられる。炭素材料としては、ポリア

クリロニトリル、フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、セルロースなどの有機高分子化合物を焼結したもの、人造黒鉛や天然黒鉛を挙げることができる。

【0040】活物質を結着させ電解液に膨潤するバインダーポリマーとしてはポリフッ化ビニリデン(PVdF)、PVdFとヘキサフルオロプロピレン(HFP)やパーフルオロメチルビニルエーテル(PFMV)及びテトラフルオロエチレンとの共重合体などのPVdF共重合体樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素ゴムなどのフッ素系樹脂や、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体などの炭化水素ポリマーや、カルボキシメチルセルロース、ポリイミド樹脂などを用いることができるが、これに限定されるものではない。また、これらは単独でも2種類以上を混合して用いても構わない。

【0041】集電体としては、正極に用いるものは酸化安定性の優れた材料、負極に用いるものは還元安定性に優れた材料で作られた箔またはメッシュが好適に用いられる。具体的には正極にはアルミニウム、ステンレススチール、ニッケル、炭素などを、負極には金属銅、ステンレススチール、ニッケル、炭素などを挙げることができる。特に、正極にはアルミニウム箔またはメッシュ、負極には銅箔またはメッシュが好適に用いられる。

【0042】導電助剤としては人造黒鉛、カーボンブラック(アセチレンブラック)、ニッケル粉末などが好適に用いられる。負極においては、この導電助剤を含まなくても構わない。

【0043】本発明のリチウム二次電池には極性有機溶媒に電解質としてリチウム塩を溶解した電解液が好適に用いられる。

【0044】使用する有機溶媒はリチウム二次電池に一般に用いられている炭素数10以下の極性有機溶媒であれば特に限定はしない。例えば、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネート(BC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,2-ジエトキシエタン(DEE)、 γ -ブチロラクトン(γ -BL)、スルフォラン、アセトニトリル等を挙げることができる。これらの極性有機溶媒は単独で用いても、2種類以上混合して用いてもよい。特に、PC、EC、 γ -BL、DMC、DEC、MEC及びDMEから選ばれる少なくとも1種類以上の有機溶媒が好適に用いられる。

【0045】前記の有機溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えば過塩素酸リチウム(LiClO_4)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)、ホウ四フッ化リチウム(LiBF_4)、六フッ化砒素リチウム(LiAsF_6)、トリフロロスルホン酸リチウム(LiCF_3SO_3)、リチウムパーフロロメチルスルホンリイミド[Li

$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 及びリチウムパーフロエチル
スルホニルイミド $[\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]$ 等が挙げ
られる。また、これらは混合して用いても構わない。溶
解するリチウム塩の濃度としては、0.2~2Mの範囲
が好適に用いられる。

【0046】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明す
る。ただし、以下の実施例は本発明を限定するものでは
ない。

<セパレータの評価法>以下、本実施例におけるセパレ
ータの評価法を説明する。

【0047】〔過充電保護機能特性評価〕本実施例にお
ける過充電保護機能評価は電極Aに銅箔（膜厚18 μm
の圧延銅箔）、電極Bに正極を用いておこなった。本実
施例で用いた正極は、コバルト酸リチウム粉末89.5
重量部とカーボンブラック4.5重量部とポリフッ化ビ
ニリデンの乾燥重量が6重量部になるように5重量%の
ポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶
液を用い、正極材ペーストを作製し、得られたペースト
を厚さ20 μm のアルミ箔上に塗布乾燥後プレスすること
で作製される。この正極の膜厚は100 μm で、単位
面積当たりの活物質重量は23 g/cm^2 であった。

【0048】セパレータに電解液を含浸させ、電極Aと
Bの間に挟み電気化学的セルを作製した。このとき、電
極は直径15mmの円（電極面積1.77 cm^2 ）に打
ち抜いて用いた。電解液はエチレンカーボネートとジエ
チルカーボネートが重量比で1対1になっている混合溶
媒に LiBF_4 を1Mの濃度で溶解したものをを用いた。
上記のような電気化学的セルに電流密度0.56 mA/cm^2
で電極Aに金属リチウムが析出するように電流を
流し、セル電圧の絶対値の急激な低下が起こるのに必要
な電気量を測定した。ここで測定された電気量を過充電
保護機能特性値と本明細書では定義する。

【0049】〔耐短絡性評価〕本実施例における耐短絡
性評価では以下のように作製した正極、負極を用いて評
価をおこなった。コバルト酸リチウム粉末85重量部と
カーボンブラック5重量部とポリフッ化ビニリデンの乾
燥重量が10重量部になるように5.5重量%のPVdF
のN-メチルピロリドン溶液を用い、正極材ペースト
を作製した。得られたペーストを厚さ20 μm のアルミ
箔上に塗布乾燥後プレスし、厚さ120 μm の正極を作
製した。活物質であるコバルト酸リチウムの平均粒径は
10 μm である。

【0050】負極は、炭素質負極材としてメゾフェーズ
カーボンマイクロビーズ粉末90重量部とポリフッ化ビ
ニリデンの乾燥重量が10重量部になるように、6重量
%のポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン
溶液を用い、負極材ペーストを作製し、得られたペ
ーストを厚さ18 μm の銅箔上に塗布乾燥後プレスする
ことで作製した。負極の厚さは100 μm である。活物質

であるメゾフェーズカーボンマイクロビーズの平均粒径
は6 μm である。

【0051】上記のような正負極をそれぞれ直径15mm
の円に打ち抜き、正負極の活物質層が対向するように
直径30mmの円に打ち抜いたセパレータを介して接合
させた。これを図1のようなSUS316で作製された
治具(1)と(2)の凹凸面の間に挟み、治具(2)の
平らな面から1kgの荷重をかけ、治具(1)と(2)
の抵抗を測定した。抵抗は両治具に1Vの電圧をかけた
とき、電圧をかけてから1分後に流れる電流を測定し、
オームの法則により計算した。上記のような方法で測定
された抵抗値を本明細書では耐短絡特性値と定義する。

【0052】〔膜厚の測定〕膜厚は通常の厚み計により
測定した。

〔イオン伝導度の測定〕セパレータを直径20mmの円
に切り出し電解液を含浸させた後、2枚のSUS電極に
挟み、10kHzでの交流インピーダンスから抵抗を算
出した。また伝導度計により電解液のみの抵抗を算出
した。このセパレータに電解液を含浸させたときの抵抗を
電解液のみの抵抗で除することでマクミラン数を求め
た。このとき本実施例においては電解液として、プロピ
レンカーボネートとエチレンカーボネートが重量比で1
対1となっている混合溶媒に LiBF_4 を濃度にして1
M溶解した電解液を用いた。

【0053】〔耐力点強度の測定〕セパレータを1cm
 \times 3cmの短冊に切り出し、テンシロンを用い引張試験
を行う。引張速度は20mm/分でおこなった。得られ
る荷重-伸度曲線から耐力点強度を算出した。

【0054】<セパレータの作製及び評価>〔実施例
1〕ポリエチレンテレフタレート为原料として、目付1
0 g/m^2 、平均繊維径1.5 μm の不織布をメルトブ
ロー法で作製した。この不織布状のフィルムを膜厚16
 μm になるように加熱カレンダー処理し、リチウムイ
オン二次電池用セパレータを得た。得られたリチウムイ
オン二次電池用セパレータを電子顕微鏡で観察した結果、
最大孔径は9 μm であった。このセパレータを評価した
結果、過充電保護機能特性値は0.05 mA/cm^2 で
あり、耐短絡特性値は $3.5 \times 10^9 \Omega$ であった。ま
た、マクミラン数は3.0で、耐力点強度は $2.5 \times 10^2 \text{N}/\text{m}$
であった。

【0055】〔実施例2〕ポリエチレンテレフタレート
からなる平均繊維径3.2 μm の繊維を主繊維に、平均
繊維径4.5 μm の繊維をバインダーにして、主繊維と
バインダー繊維を重量比で1対1に混合し、ポリエチ
レンテレフタレート繊維からなる不織布を湿式法により作
製した。この不織布状のフィルムを膜厚18 μm になる
ように加熱カレンダー処理し、リチウムイオン二次電池
用セパレータを得た。このリチウムイオン二次電池用セ
パレータを電子顕微鏡で観察した結果、最大孔径は10
 μm であった。このセパレータを評価した結果、過充電

保護機能特性値は $0.04\text{mAh}/\text{cm}^2$ であり、耐短絡特性値は $2.1 \times 10^9 \Omega$ であった。また、マクミラン数は3.2で耐力点強度は $3.3 \times 10^3 \text{N}/\text{m}^2$ であった。

【0056】＜ボタン電池における評価＞以下、本発明のリチウムイオン二次電池についてボタン電池による実施例を用いて説明する。

【0057】〔ボタン電池の作製〕コバルト酸リチウム粉末85重量部とカーボンブラック5重量部とポリフッ化ビニリデンの乾燥重量が10重量部になるように5.5重量%のPVdFのN-メチルピロリドン溶液を用い、正極材ペーストを作製した。得られたペーストを厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミ箔上に塗布乾燥後プレスし、正極を作製した。

【0058】負極は、炭素質負極材としてメゾフェーズカーボンマイクロビーズ粉末90重量部とポリフッ化ビニリデンの乾燥重量が10重量部になるように、6重量%のポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液を用い、負極材ペーストを作製し、得られたペーストを厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔上に塗布乾燥後プレスすること

【0059】上記の正負を直径15mmの円に打ち抜きボタン電池作製に用いた。電解液として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを重量比で1対1に混合した混合溶媒に1Mの濃度で LiBF_4 を溶解した電解液を用いた。電池のサイズはCR2032とした。0.17C、4.2Vの定電流定電圧充電、0.17C、2.5Vまでの定電流放電における本電池の容量は3mAhである。

【0060】〔ボタン電池における過充電評価〕ボタン電池における過充電評価では、充電率100%の電池を充電率2100%まで充電するという条件で過充電をお

こなった。その後電池を開回路状態で24時間放置し、その時測定された電圧を過充電後の開回路電圧とした。この開回路電圧が4.2～4.5Vの範囲にあるとき充電が進行していないとし、過充電保護機能が十分に働いたと判断した。また、過充電後0.17C、2.5Vまでの定電流放電を行い、放電容量を測定した。この放電容量が電池容量の1～1.5倍の範囲にあるとき過充電保護機能が十分に働いたと判断した。

【0061】〔実施例3〕実施例1で作製したセパレータを用いてボタン電池を作製した。この電池の過充電評価を充電電流1Cにておこなった結果、最高電池電圧は4.65Vで、過充電中電池電圧が4.5V付近で細かく振動し定常になった。過充電後の開回路電圧は4.25Vであり、過充電後電池容量の1.05倍の放電容量が得られた。

【0062】〔実施例4〕実施例2で作製したセパレータを用いてボタン電池を作製した。この電池の過充電評価を充電電流1Cにておこなった結果、最高電池電圧は4.62Vで、過充電中電池電圧が4.5V付近で細かく振動し定常になった。過充電後の開回路電圧は4.24Vであり、過充電後の放電容量は1.04倍であった。

【0063】

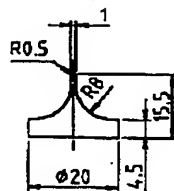
【発明の効果】以上詳述してきたように、本発明により過充電の起こり難いリチウムイオン二次電池の提供が可能となる。

【図面の簡単な説明】

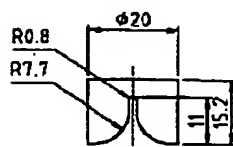
【図1】本発明において、耐短絡性評価に用いる二つの治具の代表例の断面図を示す。(1)図は凸形状の治具の断面図をあらわし、(2)図は凹形状の治具をあらわす。下図中の数値の単位はmmである。

【図1】

(1)



(2)



フロントページの続き

(72)発明者 峯松 宏昌

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式

会社岩国研究センター内

Fターム(参考) 5H021 AA06 CC01 CC02 EE02 HH00

HH03 HH06

5H029 AJ12 AK03 AL06 AL07 AM02

AM03 AM04 AM05 AM07 DJ04

DJ15 EJ12 HJ00 HJ04 HJ05

HJ06 HJ16 HJ20

5H050 AA03 BA17 CA08 CA09 CB07

CB08 CB12 DA19 HA04 HA05

HA06 HA17 HA19